

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-100051

⑮ Int. Cl. 5
C 08 L 75/04識別記号
NGD A
NGA B府内整理番号
7602-4J
7602-4J

⑯ 公開 平成3年(1991)4月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 熱安定性ポリウレタン樹脂組成物

⑯ 特願 平1-238752

⑯ 出願 平1(1989)9月14日

⑯ 発明者	鈴木 浩一	東京都品川区小山2丁目17番30号
⑯ 発明者	国重 登	神奈川県横浜市港北区綱島東3-2-6
⑯ 発明者	和田 八郎	神奈川県横浜市戸塚区平戸3-6-22
⑯ 発明者	金谷 紘二	神奈川県横浜市戸塚区柏尾町379-26
⑯ 出願人	日本ポリウレタン工業 株式会社	東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

明細書

1. 発明の名称

熱安定性ポリウレタン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

熱可塑性ポリウレタン樹脂に無水リン酸および／またはリン酸エステル化合物を0.001～0.1重量%およびエポキシ化合物を0.01～5.0重量%加えることを特徴とする熱安定性ポリウレタン樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、添加剤による熱安定性の優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物に関するものである。

従来の技術

熱可塑性ポリウレタン樹脂（以下略してTPUといふ）は、200℃以上の温度で熱劣化を受けることがある。TPUの成形では、200℃以上に溶融することがあり、溶融状態での粘度安定性が要求される。従来のTPUでは200℃以上

での粘度安定性が劣り、経時で著るしい粘度変化を起こすという問題点があった。

この改良のため、BHT（ブチル化ヒドロオキシトルエン）のような酸化防止剤、あるいは耐熱性向上剤として知られるTPP（トリフェニルホスファイト）などを添加することが試みられ、ある程度の粘度安定化は得られたが、十分ではなかった。

発明が解決しようとする課題

本発明者らは、溶融状態の粘度安定化のため鋭意研究した結果、無水リン酸および／またはリン酸エステル化合物およびエポキシ化合物をTPUに添加することにより粘度安定性が著しく改良されることを見出し本発明に至った。

課題を解決するための手段

即ち本発明は、TPUに無水リン酸および／またはリン酸エステル化合物を0.001～0.1重量%およびエポキシ化合物を0.01～5.0重量%加えてなる熱安定性の優れたポリウレタン樹脂組成物に関するものである。

本発明では、溶融状態の粘度安定性（熱安定性）の評価として、メルトイインデクサーによる230℃におけるMFR（メルトフローレート）値の経時変化率を用いた。本発明によれば、本発明のポリウレタン組成物の初期のMFR値と後期（30分後）のMFR値の変化率は91～103%であった。一方、無添加のTPUの変化率は130%であったので、本発明によるポリウレタン組成物の熱安定性は優れているといえる。

本発明で用いるTPUは限定しない。TPUは、分子量500～2000のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールのようなポリオール類と1,4-ブタンジオールのような鎖延長剤と呼ばれる分子量250以下のジオール類とジフェニルメタジイソシアネートのようなジイソシアネート類とからなるポリウレタンである。ポリオール類、ジオール類、ジイソシアネート類の種類と量の選択により多種類のTPUが製造されているが、これらのTPUは全て用いることが出来る。

本発明で用いるエポキシ化合物は、エポキシ基を有する化合物である。エポキシ化合物の例として、エピクロルヒドリン、1,2-エポキシプロパンノール、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリブロビレングリコールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル、テトラブロムビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレートなどがあげられる。エポキシ化合物の添加量はTPUに対して0.01～1.0重量%が好ましい。0.01重量%未満の場合は添加の効果があらわれず、5.0重量%を超える添加量では、著しい添加効果を示さなくなる。

る。

本発明で用いる無水リン酸は、P₂O₅で示される工業用または、試薬用無水リン酸である。

本発明で用いるリン酸エステル化合物は、例えばリン酸類とアルコール類とからえられるリン酸エステル類で、式(I)



で示される化合物が用いられる。ここでRは炭化水素、ハロゲン化炭化水素、水酸化炭化水素、アルキルエーテル化炭化水素等を示し、nは1または2である。化合物(I)の例として、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、β-クロロエチルアシッドホスフェート、エチレングリコールアシッドホスフェートなどがあげられる。無水リン酸およびリン酸エステル化合物の添加量は、TPUに対して0.001～0.1重量%が好ましい0.001重量%未満の場合は添加の効果があらわれず、0.1重量%を超える添加量では、他の物性、例えば、耐水性などに悪影響を及ぼすので好ましくない。

本発明における無水リン酸、リン酸エステル化合物およびエポキシ化合物のTPUへの添加方法は、限定しない。これらの添加剤は同時に添加してよいし、あるいは別々に添加してもよい。また、TPUの製造前あるいは製造時に添加してよいし、あるいは製造後コンパウンド化するときなどに添加してもよい。これら添加剤の高濃度のTPU混合物をはじめ調整しておき、このTPU混合物を使用する方法（マスター batch法）もある。

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、フィラー、可塑剤、顔料、滑剤、酸化防止剤などの各種添加剤、あるいはABS樹脂、PVC、ポリカーボネート樹脂などの他の樹脂などを混合することが出来る。

実施例

次に実施例により本発明について更に詳細に説明する。例における「部」及び「%」は、各々「重量部」及び「重量%」である。

実施例 1

TPUとして粒状のミラクトランE995（ポリカーボネートジオール系、日本ミラクトラン製）を500g、2-エチルヘキシルアシドホスフェート0.10g（0.02%）、ビスフェノールAジグリシルエーテル1.00g（0.20%）を小型プランタリーミキサーに入れて混合した。この混合物を実験用一軸押出機（ラボプラストミル20C200型、東洋精機製作所製）にかけ、195～215℃で溶融混練しペレット状にした。このポリウレタン組成物の熱安定性を評価するために、メルトイントテクサー（タカラ工業製、L203型）を用いて230℃で6～9分のMFR（メルトフローレート、g/10分）値と27～30分のMFR値を求めた。（II）式から変化率を求め熱安定性の評価

$$\text{変化率}(\%) = \frac{27\text{～}30\text{分のMFR値}}{6\text{～}9\text{分のMFR値}} \times 100 \quad (\text{II})$$

をした。100%近い変化率が熱安定性に優れる。試験法はJIS K-7210 A法に準じて行なった。

（荷重2160g）この結果は表1に示した。

実施例 2～8

実施例1と同じ方法でTPUをミラクトランP26M（ポリエステルジオール系、日本ミラクトラン製）に変えた場合、リン化合物の種類と量を変えた場合、エポキシ化合物の種類と量を変えた場合について表1に示した条件で実施し、表1の結果をえた。

比較例 1～2

実施例1と同じ方法でリン化合物およびエポキシ化合物を添加しない場合および通常耐熱性向上剤として用いられているTPPを添加した場合について表1に示した条件で実施し、表1の結果をえた。

以下余白

表 1

実施例	TPUの種類	リン化合物	添加量 %	エポキシ化合物	添加量 %	6～9分の MFR値	27～30分の MFR値	変化 %
1	ミラクトランE995	2-エチルヘキシルアシド ホスフェート	0.02	ビスフェノールAジグリシルエーテル	0.20	0.74	0.73	99
2	#	#	0.05	#	1.00	0.74	0.74	100
3	#	無水リン酸	0.005	ブチルジグリシルエステル	0.50	0.77	0.70	91
4	#	エチレングリコールアシド ホスフェート	0.01	ビスフェノールAジグリシルエーテル	0.05	0.93	0.93	100
5	#	無水リン酸 エチレングリコールアシド ホスフェート	0.005 0.01	ヘキサヒドロビスフェノールAジグリシルエーテル	0.50	0.81	0.77	95
6	ミラクトランP26M	エチレングリコールアシド ホスフェート	0.005	トリグリシルイソシアヌレート	0.50	1.23	1.14	93
7	#	ブチキエチルアシド ホスフェート	0.05	エピクロルヒドリン	0.10	1.24	1.28	103
8	#	無水リン酸	0.005	ビスフェノールAジグリシルエーテル	2.00	1.23	1.16	96
比較例 1	ミラクトランE995	なし	0	なし	0	1.20	1.56	130
比較例 2	#	TPP	0.05	なし	0	1.02	1.23	121

発明の効果

本発明のポリウレタン組成物は熱安定性に優れているので、加工温度幅が広く、色々な成型法、例えば押し出し成型、射出成型、ブロー成型などが容易に応用出来る。また、比較的加工温度の高い他樹脂とのブレンドも熱劣化なしに溶融混合することが出来るので色々なブレンドポリマーの調整が可能になる。

特許出願人

日本ポリウレタン工業株式会社